



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 04 499 A 1

61 Int. Cl. 7:
C 09 D 175/04
C 09 D 7/12
B 05 D 7/26
// C 09 D 175/14

21 Aktenzeichen: 100 04 499.9
22 Anmeldetag: 2. 2. 2000
43 Offenlegungstag: 16. 8. 2001

DE 100 04 499 A 1

71 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE
74 Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

72 Erfinder:
Sapper, Ekkehard, Dr., 97222 Rimpar, DE
56 Entgegenhaltungen:
DE 199 04 624 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtpbarer wässriger Beschichtungsstoff und seine Verwendung
- 57 Physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtpbarer wässriger Beschichtungsstoff, enthaltend
- A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
- B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- C) monodisperse Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid;
- sowie seine Verwendung für die Herstellung ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender Lackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten.

DE 100 04 499 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen wäßrigen Beschichtungsstoff auf Polyurethanbasis und seine Verwendung zur Herstellung von ein- und mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen in der Automobil- und -reparatlackierung, der industriellen Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbelloackierung.

Thermisch härtbare wäßrige Beschichtungsstoffe, welche ein Vernetzungsmittel und ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, aliphatisch-cycloaliphatischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer und/oder cycloaliphatisch-aromatischer Polyisocyanate und fein verteiltes pyrogenes Siliziumdioxid enthalten, sowie die entsprechenden Lackierungen sind beispielsweise aus den Patentschriften EP 0 089 497 A1, DE 197 22 862 C2, DE 196 45 761 A1, DE 43 39 870 A1, DE 197 36 535 A1 oder DE 44 37 535 A1 bekannt. Diese bekannten wäßrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, und die hiermit hergestellten ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen weisen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

Immer mehr Besitzer von Automobilen legen sich heutzutage Hochdruck- oder Heißdampfhochdruckreiniger für die Reinigung ihrer Kraftfahrzeuge zu. Indes stellt diese Art der Reinigung erheblich gesteigerte Ansprüche an die sogenannte Naßhaftung aller Schichten der auf den Automobilen befindlichen Mehrschichtlackierungen. Die bisher bekannten farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf der Basis bisher bekannter Wasserbasislacke können unter diesen Reinigungsbedingungen delaminieren. Dabei kann es zu einer Ablösung der Klarlackierung von der Wasserbasislackierung oder der Wasserbasislackierung von der Füllerlackierung kommen. Dieses Problem wird noch durch einen hohen Pigmentgehalt der Wasserbasislacke verschärft.

Noch schwerer wiegt das Problem einer unbefriedigenden Naßhaftung bei der Autoreparatlackierung, bei der die mehrschichtigen Originallackierungen mit weiteren farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen überschichtet werden. Hier tritt die Delamination meistens zwischen der unteren Klarlackierung (Originallackierung) und der oberen Basislackierung (Reparatlackierung) auf.

Es ist bereits versucht worden, dieses schwerwiegende Problem durch die Modifikation bestimmter Bindemittel Eigenschaften wie Hydroxylzahl und/oder Funktionalität, die Variation des Vernetzungsgrades durch Katalysatoren und/oder die Anwendung unterschiedlicher Anteile an Vernetzungsmitteln, die Erniedrigung des Pigmentanteils und/oder der hydrophilen Bestandteile und/oder die Anwendung sogenannter Haftvermittler zu lösen. Dies ist jedoch nicht in dem gewünschten Umfang gelungen.

Bei entsprechenden Untersuchungen hat es sich das weiteren heraus gestellt, daß das pyrogene Siliziumdioxid die Naßhaftungseigenschaften der bekannten Wasserbasislacke verschlechtert. Es liegt daher nahe, auf seine Verwendung zu verzichten. Allerdings handelt man sich dann andere Nachteile wie eine unbefriedigende Koherstabilität ein.

Aus den amerikanischen Patentschriften US 4,478,876 A1, US 4,822,828 A1 oder US 5,260,350 A1 sind mit aktinischer Strahlung härtbare Klarlacke auf der Basis von Acrylaten, funktionalisierten Silanen und kolloidal in Wasser oder Gemischen aus Alkoholen und Wasser dispergiertem Siliziumdioxid einer Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$ bekannt. Kolloidale Siliziumdioxid-Partikel dieser Teilchengröße werden auch als Nanopartikel bezeichnet. Die bekannten mit aktinischer Strahlung härtbaren Klarlacke liefern kratzfesteste Klarlackierungen. Anregungen und Hinweise darauf, daß sich mit Hilfe dieser bekannten Nanopartikel die Naßhaftungseigenschaften von Wasserbasislacken verbessern ließen, gehen aus den amerikanischen Patentschriften nicht hervor.

In den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen DE 199 14 896.1, 199 04 170.9 und 199 04 624.7 werden wäßrige Beschichtungsstoffe auf der Basis von Polyurethanen beschrieben, die Nanopartikel enthalten können. Deren chemische Zusammensetzung und Menge wird jedoch in den deutschen Patentanmeldungen nicht angegeben. Es findet sich hierin auch kein Hinweis darauf, daß Nanopartikel die Naßhaftungseigenschaften von Wasserbasislacken beeinflussen könnten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren wäßrigen Beschichtungsstoff bereitzustellen, der sehr gut als Wasserbasislack oder als Unidecklack zur Herstellung ein- und mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen mit Naßhaftungseigenschaften, die den gesteigerten Ansprüchen genügen, geeignet ist. Die Verbesserung der Naßhaftungseigenschaften soll auch bei hohen Pigmentgehalten der Wasserbasislacke oder Unidecklacke gewährleistet sein. Darüber hinaus sollen die ansonsten vorzuziehenden anwendungstechnischen Eigenschaften der bisher bekannten Wasserbasislacke und Unidecklacke nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Nicht zuletzt soll die Verbesserung der Naßhaftungseigenschaften auch bei der Verwendung der unterschiedlichsten Klarlackierungen eintreten.

Demgemäß wurde der neue physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare wäßrige Beschichtungsstoff gefunden, der

- A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepropftes, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,
- B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
- C) monodisperse Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid

enthält und der im folgenden als "erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff" bezeichnet wird.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe der speziell ausgewählten erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel gelöst werden konnte. Denn eher stand es zu erwarten, daß nur eine aufwendige Variation der Bindemittelbasis, der Vernetzungsmittel und/oder der Mengenverhältnisse der Bestandteile den erfindungsgemäßen Effekt hervorgerufen könnte. So aber konnte dieses Ziel über die erfindungsgemäße Verwendung der Nanopartikel in einfacher und

eleganter Weise erreicht werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist physikalisch härtend. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilen (vgl. Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann auch thermisch härtend sein. Hierbei kann er selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels, mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche erfindungsgemäße Zusammensetzungen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist des weiteren thermisch und mit aktinischer Strahlung härbar, was von der Fachwelt auch als "Dual Cure" bezeichnet wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ist wäbrig. Dies bedeutet, daß seine Bestandteile in Wasser oder in einer Mischung, die aus Wasser und untergeordneten Mengen mindestens eines wassermischbaren organischen Lösemittels besteht, gelöst und/oder dispergiert vorliegen. Hierbei sind unter "untergeordneten Mengen" solche Mengen zu verstehen, die die wäbrige Natur der Mischung nicht zerstören.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann ein Einkomponenten(1K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d. h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengebracht werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparatlackierung, angewandt.

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs sind Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid (C). Diese liegen vorzugsweise monodispers kolloidal gelöst vor. Hierbei können sie in einem wässrigen Medium oder in einem organischen Medium gelöst vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem wässrigen Medium reines Wasser zu verstehen oder Wasser, das niedermolekulare, oligomere oder polymere, flüssige, feste oder gasförmige, anorganische oder organische Verbindungen gelöst oder dispergiert enthält. Voraussetzung für die Verwendung dieser Verbindungen ist, daß sie die wäbrige Natur des Mediums nicht zerstören und nicht mit den Nanopartikeln reagieren. Beispiele geeigneter Verbindungen sind anorganische oder organische Säuren oder Basen wie die nachstehend beschriebenen Neutralisationsmittel für die Polyurethane (A) oder organische Lösemittel, insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylglykol, Phenoxyethanol, Methoxypropanol und/oder Isopropoxypropanol, speziell Isopropanol, die in untergeordneten Mengen angewandt werden. Hierunter sind Mengen zu verstehen, die die wäbrige Natur des Mediums nicht zerstören.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem organischen Medium ein reines organisches Lösemittel oder Lösemittelgemisch oder ein organisches Lösemittel zu verstehen, das niedermolekulare, oligomere oder polymere, flüssige, feste oder gasförmige, anorganische oder organische Verbindungen, inklusive Wasser, gelöst oder dispergiert enthält. Voraussetzung für die Verwendung dieser Verbindungen ist, daß sie die organische Natur des Mediums nicht zerstören und nicht mit den Nanopartikeln reagieren.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind anorganische oder organische Säuren oder Basen oder Wasser, die in untergeordneten Mengen angewandt werden. Hierunter sind Mengen zu verstehen, die die organische Natur des Mediums nicht zerstören.

Beispiele besonders gut geeigneter organischer Lösemittel sind aprotisch oder protisch polare Lösemittel wie Ketone wie Methylisobutylketon oder Methyläthylketon, Ether wie Diethylether, Ethylenglykoldimethylether oder Dibutylether, Amide wie N-Methylpyrrolidon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylglykol, Phenoxyethanol, Methoxypropanol, Propoxyethanol, Isopropoxypropanol, Polyethylen glykol (Molekulargewicht 200), 1,5-Pentandiol oder Glycerin, Ester wie Butylacetat oder Amine wie Ethanolamin oder 2-(2-Aminoethyl)ethanolamin. Von diesen bieten die Alkohole, insbesondere Isopropanol, besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet.

Weitere Beispiele besonders gut geeigneter Lösemittels sind Acrylate oder Methacrylate wie 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat, ethoxyliertes Pentaerythrittriacrylat oder Polyetheracrylat. Diese werden bevorzugt verwendet, wenn die erfin-

dungsgemäßen Beschichtungsstoffe auch mit aktinischer Strahlung härbar sein sollen.

Ansonsten werden die Nanopartikel vorzugsweise in saurer Lösung verwendet. Vorzugsweise liegt hierbei der pH-Wert bei 2 bis 6,0, insbesondere 2,5 bis 5,5.

Der Festkörpergehalt der kolloidalen Nanopartikel-Lösung kann sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 60, bevorzugt 15 bis 55 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Lösung.

Die mittlere Teilchengröße der Nanopartikeln kann ebenfalls breit variieren. Vorzugsweise liegt sie bei 1,0 bis 60, bevorzugt 1,5 bis 55, besonders bevorzugt 2,0 bis 45, ganz besonders bevorzugt 2,5 bis 40 und insbesondere 3,0 bis 35 nm.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel bzw. ihre kolloidale Lösungen sind übliche und bekannte Produkte und werden unter der Marke Nalco® von der Firma Nalco Chemical Company, USA, der Marke Klebosol® von der Firma Clariant oder unter der Marke HighLink® von der Firma Clariant vertrieben.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikeln kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,1 bis 30, bevorzugt 0,5 bis 27, besonders bevorzugt 1,0 bis 25, ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 22 und insbesondere 2,0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf dem Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Bindemittel (A). Erfindungsgemäß handelt es sich hierbei um mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropft, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan (A).

Vorteilhafterweise weist das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) je nach Art der Stabilisierung eine Säurezahl oder Aminzahl von 10 bis 250 mg KOH/g (ionische Stabilisierung oder nichtionische sowie ionische Stabilisierung) oder von 0 bis 10 mg KOH/g (nichtionische Stabilisierung), eine OH-Zahl von 30 bis 350 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 100.000 Dalton auf.

Das Polyurethan (A) kann in beliebiger Weise hergestellt werden. Vorzugsweise ist es erhältlich, indem man in einem ersten Verfahrensschritt ein Polyurethanpräpolymer, das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mehr als zwei freie Isocyanatgruppen, wobei endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften EP 0 089 497 A1, DE 197 22 862 C2, DE 196 45 761 A1, DE 43 39 870 A1, DE 197 36 535 A1 oder DE 44 37 535 A1, EP 0 522 419 A1 oder EP 0 522 420 A1 beschrieben, durch Umsetzung mindestens eines Polysisocyanats, insbesondere eines Diisocyanats, mit mindestens einem Polyol, insbesondere einem Diol, wobei die Isocyanatkomponente im molaren Überschuss angewandt wird, so daß endständige freie Isocyanatgruppen resultieren.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polysisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gellieren der Polyurethanpräpolymere bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatopropyl-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobutyl-1-yl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobutyl-1-yl)cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylthylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentylcyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatopropyl-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobutyl-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DB-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DB-A-17 93 785 beschrieben wird; Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI® der Firma CYTEC), Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polysisocyanate auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuss an mindestens einem der vorstehend beschriebenen Diisocyanate hergestellt worden sind, und/oder Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminoxadiazin-, Urethan-, Harstoff- und/oder Uretdiongruppen enthaltende Polysisocyanate. Bevorzugt werden Polysisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel 2,5 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 mPas aufweisen. Außerdem können die Polysisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polysisocyanaten auf Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Diisocyanaten unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat oder Vinyl-

socyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC).

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure oder Dimereffettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimereffettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrothiophalensäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylcyclohexandicarbonsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrothiophalensäure oder 4-Methyltetrahydrothiophalensäure. Diese Carbonsäuren können sowohl in ihrer *cis*- als auch in ihrer *trans*-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geegnet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z. B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole. Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Geignete Diole sind Ethylglykolyk, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2, 1,3, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxydipivalinsäureisopropylester, Neopentylglykolyk, Diethylglykolyk, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiol-2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propyloxypropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2,2,1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-Bis(2'-hydroxypropyl)-benzol. Diese Diöle können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Von diesen Diolen sind Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Die vorstehend genannten Triole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP 0 339 433 A1).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiöle, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich gegen die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CH_2R)^n-CH_2O)-$ aus. Hierbei ist der Index n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent $R^1 =$ Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactoningang nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecaensäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiöle wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R^1 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diöle eignen sich auch Polyactamidole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z. B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR^2)_p)_n-OH$, wobei der Substituent $R^2 =$ Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index $n = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index $p = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane (A) gewährleistet. Sie dienen dann als die nachstehend beschriebenen funktionellen nichtionischen Gruppen (a3).

Das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethan (A) enthält entweder

(a1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen,

oder

(a2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

und/oder

(a3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phosphingruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a2) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyl-diethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wässriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

Insgesamt in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eingesetzte Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a1) oder (a2) des erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethans (A) neutralisiert werden.

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentielle) kationischen Gruppen (a1) in die Polyurethanpräpolymere erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen sind 2,2-Dimethylethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketongruppe vor der Bildung der kationischen Gruppen (b1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylethyl- oder -propylamin.

Die Einführung von (potentiell) anionischen Gruppen (a2) in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind auch hier insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^3-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^3 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut ge-

Der Anteil der Pigmente (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann außerordentlich breit variieren und richtet sich vor allem nach der Deckkraft der Pigmente (B), dem gewünschten Farbton und dem gewünschten optischen Effekt. Vorzugsweise sind die Pigmente (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 0,5 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 45, besonders bevorzugt 0,5 bis 40, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 35 und insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, enthalten. Dabei kann auch das Pigment/Bindemittel-Verhältnis, d. h. das Verhältnis der Pigmente (B) zu den erfindungsgemäßen Polyurethanen (A) sowie sonstigen gegebenenfalls vorhandenen Bindemitteln, außerordentlich breit variieren. Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Pigment/Bindemittel-Verhältnisse, wie sie aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt sind, anzuwenden.

Die vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B) und (C) des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs liegen in Wasser dispergiert und/oder gelöst vor. Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann dabei sehr breit variieren. Er richtet sich vor allem nach der für die Lagerung, den Transport und die Applikation erforderliche Viskosität. Diese soll zum einen das Absetzen der Bestandteile bei der Lagerung und dem Transport verhindern. Zum anderen soll sie eine, problemlose Applikation mit gutem Verlauf der resultierenden Lackschichten gewährleisten. Im allgemeinen empfiehlt es sich, die aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannten Festkörpergehalte anzuwenden. Ganz besonders bevorzugt wird ein Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff, angewandt.

Außer den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens ein Vernetzungsmittel (D) enthalten.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (D) sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP 0 596 460 A1 beschrieben werden. Von diesen werden die Aminoplastharze, die blockierten Polyisocyanate und/oder die *Thi*s(alkoxycarbonylamino)triazine bevorzugt verwendet. Derartige Vernetzungsmittel (D) sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

Je nach Reaktivität des Vernetzungsmittels (D) kann es den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen direkt zugesetzt werden, wodurch ein Einkomponentensystem resultiert. Handelt es sich indes um ein besonders reaktives Vernetzungsmittel (D), wie ein Polyisocyanat oder ein Epoxid, wird dieses im allgemeinen erst kurz vor der Verwendung den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen zugesetzt. Hierbei resultiert ein Zwei- oder Mehrkomponentensystem.

Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe nicht nur thermisch sondern auch mit aktinischer Strahlung härtbar (Dual Cure) sein, enthalten sie übliche und bekannte Bestandteile (B), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind. Besonders bevorzugt wird UV-Licht angewandt. Beispiele geeigneter Bestandteile (B), die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, sind (meth)acryl-, alyl-, vinyl- oder dicyclopentadienylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere oder Polyesteracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyesteracrylate, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate oder die entsprechenden Methacrylate.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff noch mindestens einen Zusatzstoff (F) enthalten.

Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (F) sind Reaktivverdünner für die thermische Härtung oder für die Härtung mit aktinischer Strahlung.

Beispiele geeigneter Reaktivverdünner (F) für die thermische Härtung sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbornen oder 7-Oxanorbornen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erds/verarbeitung durch Cracken erhalten werden (C_7 -Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomere Polyole weisen eine Hydroxylzahl von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (F) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C_7 - C_{16} -Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole.

Weitere Beispiele zu verwendender Polyole (F) sind hyperververzte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis(hydroxymethyl)-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperververzelter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Als strahlenhärzbare Reaktivverdünner (F) kommen niedermolekulare polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Ester der Acrylsäure mit Polyolen, wie Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat; oder Umsetzungsprodukte von Hydroxyalkylacrylaten mit Polyisocyanaten, insbesondere aliphatischen Polyisocyanaten. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Reaktivverdünner", Seite 491, verwiesen.

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (F) sind übliche und bekannte Bindemittel wie oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartige, kammarig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, insbesondere die in der Patentschrift DE 197 36 535 A1 oder DE 197 41 554 A1 beschriebenen; Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE 40 09 858 A1 oder

eigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylollessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,ω -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminbenzoesäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Nichtionische stabilisierende Poly(oxyalkylen)gruppen (a3) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $R^1O-(CH_2-CHR^2-O)_n$, H in der R^2 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R^1 für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP 0 354 261 A1 oder EP 0 424 705 A1).

Von diesen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (a1) und (a2) und funktionellen nichtionischen Gruppen (a3) sind die (potentiell) anionischen Gruppen (a2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der Einsatz von Polyolen, Polyaminen und Aminoalkoholen führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethane (A).

Geeignete Polyole für die Kettenverlängerung sind Polyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propanediol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinöl oder hydriertes Ricinöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, oder deren Mischungen (vgl. Patentschriften EP 0 339 433 A1, EP 0 436 941 A1 oder EP 0 517 707 A1).

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylen-diamin, Propylen-diamin, 1,4-Butylen-diamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Hexamethylen-diamin-1,6, Trimethylhexamethylen-diamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoxylenothanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylen-diamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch – z. B. durch Mitverwendung von Monoaminen – darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Diisopropylendiamin und Di-*tert*-butylendiamin. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, "Polyamine", Seite 458, verwiesen. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A-0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin oder Diethanolamin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können endständige und/oder laterale olefinisch ungesättigte Gruppen enthalten. Gruppen dieser Art können beispielsweise mit Hilfe von Verbindungen eingeführt werden, welche mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe, insbesondere Hydroxylgruppe, und mindestens eine Vinylgruppe aufweisen. Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind Trimethylolpropanmonoallylether oder Trimethylolpropanmono(meth)acrylat.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) können mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen gepfropft werden. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Polyurethane (A), welche als Pfropfmischpolymerisate vorliegen, sind aus den Patentschriften EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1 oder EP 0 730 613 A1 bekannt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) weist methodisch keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben sind.

Der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) an den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen kann ebenfalls außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach dem Verwendungszweck der Beschichtungsstoffe und der Funktionalität der Polyurethane (A) bezüglich der Vernetzungsreaktion mit dem Vernetzungsmittel (D) (sofern verwendet). Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die Mengen, wie sie im eingangs zitierten Stand der Technik beschrieben sind, zu verwenden.

Der dritte erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens ein farb- und/oder effektegebendes Pigment (B).

Die Pigmente (B) können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack und Unidecklack, spez. der erfindungsgemäße Wasserbasislack, gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente (B) eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (B) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatisierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Bdelstahlbronzen und nichtmetallische Effektpigmente (B), wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 415 bis 453 "Pigmente" bis "Pigmentsvolumenkonzentration", Seite 563 "Thioindigo-Pigmente" und Seite 567 "Titandioxid-Pigmente" verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbbgebende Pigmente (B) sind Titandioxid, Eisenoxide, Siotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbbgebende Pigmente (B) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Chromophthalrot, Irgazincorante und Helioengrün. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 415 bis 453 "Pigmente" bis "Pigmentsvolumenkonzentration", Seite 563 "Thioindigo-Pigmente" und Seite 567 "Titandioxid-Pigmente" verwiesen.

DE 44 37 535 A1 beschrieben; Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymere und/oder die Polyester besonders vorteilhaft sind.

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (F) sind

- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl;
- UV-Absorber;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonensäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane;
- Haftvermittler;
- Verlaufsmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel,
- rheologiesteuernde Additive, wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikrotellchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate; oder
- Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, "Photoinitiatoren", Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder Phosphinoxide;

Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (F) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Methodisch gesehen weist die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs keine Besonderheiten auf, sondern erfolgte durch das Dispergieren seiner Bestandteile in dem wässrigen Medium, wobei Primär- oder Sekundärdispersionsverfahren sowie übliche und bekannte Mischaggregat wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder angewandt werden. Beispielhaft sei auf den eingangs zitierten Stand der Technik verwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Wasserbasislack, ist hervorragend für die Herstellung von farb- und/oder effektegebenden Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten nach den Naß-in-naß-Verfahren geeignet. Des weiteren ist der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff, insbesondere der erfindungsgemäße Unidecklack, hervorragend für die Herstellung von einschichtigen farb- und/oder effektegebenden Lackierungen geeignet.

Besondere Vorteile entfaltet der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff in seiner Verwendung als Wasserbasislack im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens bei dem der Wasserbasislack auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert und getrocknet, indes nicht gehärtet wird, wonach man auf die Wasserbasislacksschicht einen Klarlack appliziert und die resultierende Klarlacksschicht gemeinsam mit der Wasserbasislacksschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtet.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Schichten unter der Anwendung von Hitze oder der kombinierten Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung (Dual Cure) nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach sind die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilierlackierung und der Autocorparaturlackierung geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung von Möbeln und für die industrielle Anwendung, inklusive Coil Coating und Container Coating, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Anwendungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen oder Emballagen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETT.) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (AIT.) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Üblicherweise wird, insbesondere in der Automobillackierung, hierauf noch eine Füllerlackierung oder Steinschlagenschutzgrundierung aufgetragen, die als Bestandteil der Grundierung angesehen werden kann.

Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, PB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, NUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 72871) lackiert werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Trüfeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird. Enthalten die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke Bestandteile, die mit aktinischer Strahlung aktivierbar sind, wird die Applikation vorzugsweise unter Ausschluß von Licht durchgeführt. Selbstverständlich können diese Applikationsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Naß-in-naß-Verfahrens auch für die Applikation der Klarlackschicht verwendet werden.

Die applizierten Wasserbasislackschichten und Klarlackschichten können in üblicher und bekannter Weise - gegebenenfalls nach einer gewissen Ruhezeit, die dem Verlauf der Schichten und/oder dem Verdampfen flüchtiger Bestandteile dient - thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Methodisch weist die thermische Härtung keine Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 200°C, Härtingszeiten im Bereich von einer Minute bis drei Stunden und Vorrichtungen wie Heizstrahler oder Umluftöfen angewandt.

Auch die Härtung mit aktinischer Strahlung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Bestrahlen mit UV-Lampen und/oder Elektronenstrahlquellen vorzugsweise unter Inertgas.

Bei der gemeinsamen Härtung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Wasserbasislackschichten mit den Klarlackschichten können die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist, aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln.

Hierbei zeigt sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Wasserbasislacks, daß sämtliche üblichen und bekannten Klarlacke im Rahmen des Naß-in-naß-Verfahrens mit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackschicht kombiniert werden können.

Beispiele geeigneter bekannter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind aus den Patentschriften DE 42 04 518 A1, US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1, US 5,605,965 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1, WO 94/22969, EP 0 596 460 A1 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tri(alkoxy-carbonylamino)triazine und/oder Aminoalplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbat- und/oder Allophanatgruppen und carbat- und/oder allophanatmodifizierte Aminoalplastharze als Vernetzungsmittel (vgl. US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1, US 5,605,965 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1 oder EP 0 594 142 A1).

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-42 22 194 A1 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind, beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE 195 18 392.4 A1 und DE 196 13 547 A1 bekannt oder werden in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem wässrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1 oder US 4,675,234 A1 hervor.

Innerhalb der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung kann die Dicke der einzelnen Schichten breit variieren. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Wasserbasislackschicht eine Dicke von 5 bis 25 µm, insbesondere 7 bis 20 µm, und die Klarlackschicht eine Dicke von 15 bis 120 µm, vorzugsweise 30 bis 80 µm und insbesondere 40 bis 70 µm aufweist.

Die erfindungsgemäßen Ein- und Mehrschichtlackierungen weisen hervorragende optische, mechanische und chemische Eigenschaften auf. So sind sie frei von jeglichen Oberflächenstörungen wie Schrupf (wrinkling). Sie weisen außerdem eine besonders hohe Deckkraft und hervorragende optische Effekte, insbesondere Metall-Effekte, auf.

Insbesondere ist bei den erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aufgrund ihrer hervorragenden Naßhaftungseigenschaften keine Delamination der Schichten bei der Heißdampfhochoberflächenreinigung zu beobachten.

Des weiteren bieten die erfindungsgemäßen Beschichtungen weitere Vorteile. So sind sie eine wirksame physikalische Barriere gegen die Diffusion von Weichmachern, Klebstoffen, Antioxidantien oder Lösemitteln und von hoher Hitzebeständigkeit. Sie haben gute antistatische Eigenschaften und eine signifikant verbesserte Korrosionsschutzwirkung und signifikant verbesserte Benetzungseigenschaften. Außerdem haben sie verbesserte flammhemmende Eigenschaften.

Darüber hinaus hat sich völlig überraschend herausgestellt, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungstoffe, insbesondere die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke, erfindungsgemäße Basislackierungen liefern, die im Vergleich zu nicht erfindungsgemäßen Basislackierungen eine signifikante Reduzierung der Wolkigkeit, d. h. des Ausmaßes der Hohl-Dunkel-Schattierungen, zeigen. Dieser Effekt stellt sich sogar dann ein, wenn man nicht erfindungsgemäße Wasserbasislacke nachträglich mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikeln versetzt. Dies kann sogar noch nach längerer Lagerung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke geschehen.

Beispiele und Vergleichsversuch

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche V1 und V2

Die Herstellung und Verwendung erfindungsgemäßer (Beispiele 1 und 2) und nicht erfindungsgemäßer (Vergleichsversuch V1 und V2) Wasserbasislacke

Für die Beispiele und die Vergleichsversuche wurden die folgenden Bestandteile bereitgestellt bzw. hergestellt:

1. Polyurethandispersion

Die Polyurethandispersion (A) wurde gemäß der in der deutschen Patentschrift DE 43 39 870 A1 in Spalte 11, Zeile 47, bis Spalte 12, Zeile 20, "1. Herstellung einer erfindungsgemäßen Bindemitteldispersion", angegebenen Vorschrift hergestellt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Polyesterdiol aus 40,711 Gewichtsteilen einer Dimerfettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema), 22,413 Gewichtsteilen 1,6-Hexandiol und 12,051 Gewichtsteilen Isophthalsäure in der Gegenwart von 16,048 Gewichtsteilen Methyläthylketon sowie 0,8 Gewichtsteilen Cyclohexan als Schleppmittel hergestellt. Das resultierende Polyesterdiol wurde mit 7,977 Gewichtsteilen Methyläthylketon verdünnt.

23,323 Gewichtsteile dieser Polyesterdiol-Lösung wurden analog der vorstehend angegebenen Vorschrift mit 1,231 Gewichtsteilen Trimethylpropanmonooallylether, 2,42 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure und 9,43 Gewichtsteilen Isophorondisocyanat in der Gegenwart von 3,011 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und 2,714 Gewichtsteilen Methyläthylketon zu einem Polyurethanpräpolymeren umgesetzt. Dieses Polyurethanpräpolymer wurde mit 0,862 Gewichtsteilen Diethanolamin kettenverlängert.

Die resultierende Polyurethan-Lösung wurde mit 1,0 Gewichtsteilen Methoxypropanol verdünnt und mit 1,524 Gewichtsteilen Triethylamin partiell neutralisiert.

Die partiell neutralisierte Polyurethan-Lösung wurde in einer Mischung aus 2,632 Gewichtsteilen Methoxypropanol und 49 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser dispergiert. Die resultierende Dispersion wurde noch mit 0,1 Gewichtsteilen Triethylamin und 2,753 Gewichtsteilen Wasser versetzt.

Analog der vorstehend angegebenen Vorschrift wurden 23,323 Gewichtsteile der Polyurethandispersion mit 28,087 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser verdünnt und in einem Reaktionsgefäß mit einem Monomerzulauf und einem Initiatorzulauf vorgelegt. Die verwendete Monomermischung bestand aus 5,005 Gewichtsteilen Styrol, 5,005 Methylmethacrylat, 3,745 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 3,745 Gewichtsteilen n-Butylacrylat. Die Initiatormischung bestand aus 0,263 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 3,5 Gewichtsteilen Methoxypropanol. Nach der Beendigung der Zulaufe wurde die Reaktionsmischung noch mit 5,0 Gewichtsteilen der Polyurethandispersion und 0,25 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser sowie zweimal mit 0,2 Gewichtsteilen Methoxypropanol versetzt.

Der Festkörpergehalt der Polyurethandispersion lag bei 35 Gew.-%.

2. Wäßrige Acrylatdispersion

Acronal® 290D der Firma BASF Aktiengesellschaft.

3. Acrylierte Polyurethandispersion

Die acrylierte Polyurethandispersion wurde analog der in der deutschen Patentschrift Patentschrift DE 44 37 535 A1 auf Seite 7, Zeilen 36 bis 53, "C Herstellung einer acylierten Polyacrylatdispersion", angegebenen Vorschrift hergestellt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Polyesterdiol aus 29,41 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 16,698 Gewichtsteilen 1,6-Hexandiol und 44,198 Gewichtsteilen Adipinsäure in 8,834 Gewichtsteilen Methylisobutylketon sowie 0,860 Gewichtsteilen Cyclohexan als Schleppmittel hergestellt.

Analog der vorstehend angegebenen Vorschrift wurde ein Polyurethanpräpolymer aus 1,875 Gewichtsteilen Neopentylglykol, 17,398 Gewichtsteilen der Polyesterdiol-Lösung, 0,6 Gewichtsteilen Trimethylolpropanmonooallylether und 12,823 Gewichtsteilen Isophorondisocyanat in der Gegenwart von 0,010 Gewichtsteilen Dibutylzinnlaurat sowie 20,527 Gewichtsteilen Methylisobutylketon hergestellt und mit 3,056 Gewichtsteilen Trimethylolpropan kettenverlängert.

Die resultierende Polyurethan-Lösung wurde als Vorlage für die Copolymerisation einer Monomermischung aus 14,041 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 14,041 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 3,359 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat und 2,626 Gewichtsteilen Acrylsäure verwendet. Als Initiatorlösung diente ein Gemisch aus 6,722 Gewichtsteilen Methylisobutylketon und 1,022 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat.

51,840 Gewichtsteile der resultierenden Lösung des acylierten Polyurethans wurden mit Dimethylethanolamin in 47,051 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wonach das Methylisobutylketon abdestilliert wurde. Die resultierende acrylierte Polyurethandispersion wies einen Feststoffgehalt von 44 Gew.-% auf.

4. Erfindungsgemäß zu verwendende Nanopartikel

Highlink® OG502 der Firma Clariant (Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, 30 Gew.-%ig in Isopropanol).

5. Verdicker

Assoziativverdicker auf Polyurethanbasis; Serad® FX 1010 der Firma Servo Delden B. V.

6. Melaminharzlösung

Cymel® 1133 (98%ig in Isobutanol).

7. Aerosil®-Paste R 805

- 15 Paste aus 0,794 Gewichtsteilen Aerosil® R 805, 2,323 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 0,023 Gewichtsteilen Tetramethyldecindiol, um 0,017 Gewichtsteilen Ammoniak, 0,070 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 7,370 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,872 Gewichtsteilen Butylglykol und 0,025 Gewichtsteilen Agitan® 219 (Festkörpergehalt insgesamt: 27,1 Gew.-%).

8. Aerosil®-Paste R 972

- 20 Paste aus 0,276 Gewichtsteile Aerosil® R 972, 0,808 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 0,008 Gewichtsteilen Tetramethyldecindiol, 0,006 Gewichtsteilen Ammoniak, 0,024 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 2,562 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,304 Gewichtsteilen Butylglykol und 0,009
25 Gewichtsteilen Agitan® 219 (Festkörpergehalt insgesamt: 27 Gew.-%).

9. Netzmittellösung

Tetramethyldecindiol, 52 Gew.-%ig in Butylglykol.

10. Tönpaste 1

- 30 Tönpaste aus 1,343 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 3,008 Gewichtsteilen Pigmente, 0,041 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 2,977 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,385
35 Gewichtsteilen Festkörper von Disperbyk® 184 der Firma Byk Chemie, 0,237 Gewichtsteilen Butylglykol 0,436 Gewichtsteilen Isopropoxypropanol, 0,119 Gewichtsteilen 1,2-Propylenglykol und 0,174 Gewichtsteilen Pluriol® P 900 der Firma BASF Aktiengesellschaft.

11. Tönpaste 2

- 40 Tönpaste aus 0,437 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 0,653 Gewichtsteilen Pigmente, 0,013 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 1,509 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,066
45 Gewichtsteilen Festkörper von Disperbyk® 184 der Firma Byk Chemie, 0,041 Gewichtsteilen Butylglykol, 0,020 Gewichtsteilen 1,2-Propylenglykol und 0,099 Gewichtsteilen Pluriol® P 900 der Firma BASF Aktiengesellschaft.

12. Tönpaste 3

- 50 Tönpaste aus 0,297 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 0,750 Gewichtsteilen Pigmente, 0,009 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 0,399 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,008
Gewichtsteilen Festkörper von Disperbyk® 184 der Firma Byk Chemie, 0,005 Gewichtsteilen Butylglykol 0,030 Gewichtsteilen Isopropoxypropanol und 0,002 Gewichtsteilen 1,2-Propylenglykol.

13. Tönpaste 4

- 55 Tönpaste aus 0,172 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 0,480 Gewichtsteilen Pigmente, 0,005 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 0,294 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und 0,174 Gewichtsteilen Pluriol® P 900 der Firma BASF Aktiengesellschaft.

14. Farbpaste

- 60 Farbpaste aus 1,133 Gewichtsteilen des Festkörpers der acylierten Polyurethandispersion gemäß Ziff. 3, 1,931 Gewichtsteilen Novopernmrot F2 der Firma BASF Aktiengesellschaft, 0,034 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 2,313
Gewichtsteilen deionisiertem Wasser, 0,202 Gewichtsteilen Festkörper von Disperbyk® 184 der Firma Byk Chemie, 0,124 Gewichtsteilen Butylglykol und 0,062 Gewichtsteilen 1,2-Propylenglykol.

- 65 Die Herstellung der Wasserbasislacke erfolgte durch Vermischen der in der Tabelle 1 angegebenen Bestandteile in den dort angegebenen Mengen.

Tabelle 1

Die stoffliche Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke (Beispiele 1 und 2) und der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke (Vergleichsversuche V1 und V2)

Bestandteil Nr.	Beispiele:		Vergleichsversuche:		
	1	2	V1	V2	
	(Gewichtsteile)				
1	27	27	27	27	15
2	4,0	4,0	4,0	4,0	20
3	7,1	7,1	-	7,1	25
4	3,5	7,0	-	-	30
5	10,0	10,0	10,0	10,0	35
6	6,0	6,0	6,0	6,0	40
7	-	-	11,5	-	45
8	-	-	4,0	-	50
9	2,3	2,3	2,3	2,3	55

10	8,72	8,72	8,72	8,72
5				
11	2,84	2,84	2,84	2,84
10				
12	1,5	1,5	1,5	1,5
15				
13	1,0	1,0	1,0	1,0
14	5,8	5,8	5,8	5,8
20				
Isopropanol	-	-	-	2,45
25				
Deionisiertes Wasser	17,34	17,34	11,34	17,34

30 Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Wasserbasislacke der Tabelle 1 wurden in üblicher und bekannter Weise Prüftafeln der Abmessungen 10 x 20 cm hergestellt. Hierzu wurden Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotalackierung (KTL) beschichtet waren, mit einem handelsüblichen Dünnschichtfüller (Ecoprime® 60 der Firma BASF Coatings AG) beschichtet, wonach die resultierende Füllerschicht während fünf Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgetrocknet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80°C getrocknet wurde. Hiernach wies die Füllerschicht eine Trockenschichtdicke von 15 µm auf.

Nach dem Abkühlen der Prüftafeln auf 20°C wurden die Wasserbasislacke der Tabelle 1 appliziert, während fünf Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgetrocknet und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 80°C getrocknet, so daß die getrockneten Basislackschichten eine Trockenschichtdicke von etwa 15 µm aufwiesen.

40 Nach dem erneuten Abkühlen der Prüftafeln auf 20°C wurden die Basislackschichten mit einem Pulverslurry-Klarlack gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 96/32452 überschichtet. Die resultierende Pulverslurry-Klarlackschichten wurden während 3 Minuten bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% abgetrocknet, und in einem Umluftofen während fünf Minuten bei 55°C getrocknet. Die Trockenschichtdicke der resultierenden Klarlackschichten lag bei 55 bis 57 µm.

45 Nach der Applikation aller drei Schichten wurden sie gemeinsam während 30 Minuten bei 135°C eingebrannt, wodurch die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierungen der Beispiele 1 und 2 und die nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung der Vergleichsversuche V1 und V2 resultierten.

Die resultierenden Prüftafeln werden im folgenden als "Originaltafeln" bezeichnet. Vor der Prüfung und der Applikation der Reparaturlackierungen wurden sie während 24 Stunden im Klimaraum bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% gelagert.

50 Ein Teil der Originaltafeln wurden mit einer ersten Reparaturlackierung nach ISO 1520 versehen. Diese Tafeln werden im folgenden als "1.-Reparatur-Tafeln" bezeichnet.

Ein Teil dieser 1.-Reparatur-Tafeln wurden nach ISO 1520 mit einer zweiten Reparaturlackierung versehen. Diese Tafeln werden im folgenden als "2.-Reparatur-Tafeln" bezeichnet.

55 Für die Prüfung der Haftung der aus den Wasserbasislacken der Tabelle 1 hergestellten Wasserbasislackierungen auf Glas wurden die Wasserbasislacke auf Glasplatten appliziert und während 30 Minuten bei 140°C eingebrannt, so daß Wasserbasislackierungen einer Schichtstärke von 30 µm resultierten. Auf die Wasserbasislackierungen wurden Wassertropfen gegeben und eine Stunde lang einwirken gelassen. Beurteilt wurde die Haftung der Wasserbasislackierungen an den mit Wassertropfen benetzten Stellen im Vergleich zu der Haftung an den nicht benetzten Stellen.

60 Die Originaltafeln, die 1.-Reparatur-Tafeln und die 2.-Reparatur-Tafeln wurden direkt und nach unterschiedlicher Vorbehandlung der Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409: 1994-10 unterworfen.

Des weiteren wurden die Originaltafeln und die 2.-Reparatur-Tafeln dem Steinschlagtest VCKN4441 von NedCar unterworfen. Dieser Steinschlagtest ist in der Fachwelt allgemein bekannt.

Des weiteren wurde die Wolkigkeit, d. h. das Ausmaß der Hell-Dunkel-Schattierungen, der Basislackierungen auf den Originaltafeln unter diffussem Licht aus einem Abstand von 2 bis 3 m in Aufsicht (80°) und in Schrägsicht (40°) visuell beurteilt und benotet (Note 1: keine Wolken sichtbar; bis Note 5: Wolken sehr deutlich sichtbar).

Die Ergebnisse dieser Tests finden sich in der Tabelle 2. Sie untermauern die überlegene Haftfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Wasserbasislacken der Beispiele 1 und 2 hergestellten Wasserbasislackierung.

Die Ergebnisse der Tabelle 2 untermauern des weiteren, daß die erfindungsgemäße Verwendung der monodispersen Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid völlig unerwartet zu einer signifikanten Reduzierung der Wolkigkeit der Basislackierungen führt. Dieser Effekt stellt sich sogar dann ein, wenn man nicht erfindungsgemäße Wasserbasislacke, wie die der Vergleichsversuche V1 und V2, nachträglich mit den Nanopartikeln versetzt. Dies kann sogar noch nach längerer Lagerung der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislacke geschehen.

Tabelle 2

Die Haftfestigkeit der erfindungsgemäßen Wasserbasislackierungen (Beispiele 1 und 2) und der nicht erfindungsgemäßen Wasserbasislackierungen (Vergleichsversuche V1 und V2)

Testmethode sowie gegebenenfalls Vorbehandlung	Beispiele:		Vergleichsversuche:	
	1	2	V1	V2

Gitterschnitt an:

Originaltafeln	GT0	GT0	GT0	GT0,5
----------------	-----	-----	-----	-------

2.-Reparatur-Tafeln	GT0	GT0	GT1	GT1
---------------------	-----	-----	-----	-----

nach Wasserlagerung

(240 h, 40°C):

Originaltafeln	GT0	GT0	GT0	GT0,5
----------------	-----	-----	-----	-------

1.-Reparatur-Tafeln	GT0	GT0	GT1	GT1
---------------------	-----	-----	-----	-----

2.-Reparatur-Tafeln	GT0,5	GT1	GT4	GT5
---------------------	-------	-----	-----	-----

nach Schwitzwassereinwirkung

(240 h, 40°C):

Originaltafeln	GT0	GT0	GT0	GT0,5
----------------	-----	-----	-----	-------

1.-Reparatur-Tafeln	GT0	GT0	GT1	GT1
---------------------	-----	-----	-----	-----

2.-Reparatur-Tafeln	GT0,5	GT1	GT4	GT5
---------------------	-------	-----	-----	-----

Haftung auf Glas nachWasserbehandlung:

1h	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.
----	------	------	--------	--------

Steinschlagtest nachNedCar VCKN 4441:Originaltafeln:

bis zur KTL (Kennzahl)	6A	8A	6A/8B (n.i.O.)	8A/9B (n.i.O.)
------------------------	----	----	-------------------	-------------------

bis zum Füller (Kennzahl)	5A	5A	3A	4A
---------------------------	----	----	----	----

2.-Reparatur-Tafeln:

bis zur KTL (Kennzahl)	10	10	9A/9B	9A/9B
bis zum Füller (Kennzahl)	9B	9B	6B/6C/9D (n.i.O.)	8A/7B/9C (n.i.O.)

bis zur 1. Reparaturlackierung (Kennzahl)	6A	6A	6A	6A
--	----	----	----	----

Wolkigkeit:Originaltafeln

Aufsicht	2-3	2-3	3-4	3-4
Schrägsicht	2	2	3-4	3-4

i.O. = in Ordnung;

n.i.O. = nicht in Ordnung;

Patentansprüche

1. Physikalisch, thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härthbarer wäßriger Beschichtungstoff, enthaltend

A) mindestens ein gesättigtes, ungesättigtes und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropft, ionisch und/oder nichtionisch stabilisiertes Polyurethan als Bindemittel,

- B) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und
 C) monodisperse Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid.
2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel kolloidal gelöst vorliegen.
 3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel in einem wäßrigen Medium oder einem organischen Medium gelöst vorliegen.
 4. Beschichtungsstoff nach Anspruch 3, Leertaste dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige Medium oder das organische Medium mindestens einen Alkohol enthält.
 5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel in saurer oder basischer Form vorliegen.
 6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 60 nm haben.
 7. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nanopartikel in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von, bezogen auf den Festkörper des Beschichtungsstoffs, von 0,1 bis 30 Gew.-% enthalten sind.
 8. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das gesättigte, ungesättigte und/oder mit olefinisch ungesättigten Verbindungen gepfropfte, ionisch und/oder nichtionisch stabilisierte Polyurethan (A) entweder
 - (a1) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen oder
 - (a2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen und/oder
 - (a3) nichtionische hydrophile Gruppen
 enthält.
 9. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er Vernetzungsmittel (D) für die thermische Vernetzung enthält.
 10. Beschichtungsstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bestandteile (E) für die Vernetzung mit aktinischer Strahlung enthält.
 11. Verwendung des wäßrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 für die Herstellung einschichtiger oder mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender Lackierungen für die Automobilerst- und -reparaturalackierung, die industrielle Lackierung, inclusive Coil Coating und Container Coating, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.
 12. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Beschichtungsstoff als Wasserbasislack und Undecklack in der Automobilerst- und -reparaturalackierung verwendet wird.
 13. Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation mindestens einer Schicht des wäßrigen Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und physikalische oder thermische Härtung oder Härtung mit Hitze und aktinischem Licht der resultierenden Naßschicht(en).
 14. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung nach dem Naß-in-Naß-Verfahren durch
 - (I) Applikation einer Wasserbasislackschicht auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat,
 - (II) Ablüften und Zwischentrocknen der resultierenden Wasserbasislackschicht,
 - (III) Applikation einer Klarlackschicht auf der Wasserbasislackschicht und
 - (IV) thermische Härtung oder Härtung mit Hitze und aktinischem Licht der beiden Naßschichten,
 dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserbasislack den wäßrigen Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet.

- Leerseite -